

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА



КАРАУШ НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА

УДК 544.18 + 544.135 + 544.174.2

**ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ І СПЕКТРАЛЬНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНИХ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНІВ З
ВРАХУВАННЯМ ВІБРОННИХ ЕФЕКТІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Черкаському національному університеті імені Богдана Хмельницького Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Мінаєв Борис Пилипович,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького,
завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Баб'юк Дмитро Петрович,
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
доцент кафедри органічної і фізичної хімії та екології
хімічних виробництв

доктор фізико-математичних наук, професор
Черановський Владислав Олегович,
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна
професор кафедри прикладної хімії

Захист відбудеться 12 травня 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий “22” березня 2017 р.

В.о. ученого секретаря
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор



О. І. Коробов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Стрімкий розвиток молекулярної електроніки та наноматеріалознавства призвів до створення нових структурних елементів та пристроїв (молекулярні напівпровідники та провідники, діоди, сонячні батареї, молекулярні магніти), а також дизайну і синтезу нових циклічних π -спряжених систем. Одними з таких є елементи світловипромінюючих шарів, а саме сполуки, що містять центральний циклооктатетраеновий цикл, який оточений ареновими та гетероареновими циклами. В цілому, циклооктатетраен є високореакційним аннуленом і відноситься до неароматичних сполук, так як має неплоску будову, але за рахунок зовнішнього оточення восьмичленного циклу такі системи стабілізуються та набувають специфічних властивостей. Альтернативним шляхом покращення спектрально-люмінесцентних властивостей таких систем може бути введення в їх структуру певних атомів, функціональних груп або бічних замісників. Яскравими представниками таких сполук є тетраокса[8]циркулені, азаокса[8]циркулені та інші гетероанельовані циклооктатетраєни, які нещодавно успішно були використані в конструкції органічних світловипромінюючих пристроїв (OLEDs) (*Chem.–Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, N. 44. – P. 13030). Таким чином, гетероанельовані циклооктатетраєни є цікавими високосиметричними об'єктами, що актуалізує завдання подальшого дослідження їх фотофізичних властивостей та узагальнення концепції ароматичності з точки зору квантово-хімічних наближень.

Іншим перспективним напрямом застосування гетероанельованих циклооктатетраєнів є створення на їх основі нових функціональних графеноподібних матеріалів, що містять різні типи гетероатомів (Бор, Берилій, Нітроген, Силіцій, Оксиген та інші). Такі матеріали повинні перевершувати за своїми властивостями існуючі аналоги на основі порфірину (*Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64, N. 50. – P. 11433; *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44, N 4. – P. 943), які утворюють стабільний порфіриновий «лист» (тетрамер) з внутрішнім плоским циклооктатетраєновим ядром. Тож, актуальність даної роботи полягає також у дослідженні перспективності функціоналізації гетероциркуленів, на прикладі тетраокса[8]циркуленів, та визначенні галузей застосувань утворених модельних полімерів на основі вивчення їх електронної будови та спектральних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького в рамках фундаментального наукового проекту: «Структурні та спектральні властивості нових матеріалів для сенсоризованих барвником сонячних елементів, нанофотоніки та органічних світловипромінюючих пристроїв» (№ держреєстрації 0115U000637), який входить у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Основною метою роботи є встановлення взаємозв'язку і взаємозалежності між електронною будовою та спектральними властивостями серії частково та повністю гетероанельованих

циклооктатетраєнів, а також перспективності їх подальшої функціоналізації в нанорозмірні одно- та двовимірні полімери на прикладі тетраокса[8]циркулену.

Завдання роботи полягало в тому, щоб:

- дослідити ароматичність частково та повністю анельованих гетероциркуленів та їх іонізованих форм на основі магнітного критерію ароматичності, як фундаментальної характеристики їх електронної структури;
- провести інтерпретацію електронних спектрів поглинання гетероанельованих циклооктатетраєнів на основі квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини та її нестационарного варіанту;
- дослідити вібронну структуру в спектрах поглинання серії гетероанельованих циклооктатетраєнів з використанням теорії функціоналу густини в рамках наближень Франка-Кондона (ФК) і Герцберга-Теллера (ГТ).
- провести квантово-хімічне моделювання одно- (1D) і двовимірних (2D) сполук на основі тетраокса[8]циркулену та дослідити їх структурні, спектральні і напівпровідникові властивості;
- довести здатність до комплексоутворення тетрамерів тетраокса[8]циркулену з іонами металів на основі встановлення електронних параметрів координаційних зв'язків за методом Бейдера.

Об'єкт дослідження: ароматичність гетероанельованих похідних циклооктатетраєну; вібронні ефекти у спектрах поглинання гетероциркуленів; спектральні та напівпровідникові властивості 1D та 2D матеріалів на основі тетраокса[8]циркулену.

Предмет дослідження: молекули частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів та нові функціональні 1D та 2D графеноподібні матеріали на основі тетраокса[8]циркулену.

Методи дослідження: метод теорії функціоналу густини (DFT) та залежної від часу теорії функціоналу густини (TDDFT) з використанням наближень Франка-Кондона і Герцберга-Теллера, квантова теорія Бейдера «Атоми в молекулах» (метод QTAIM), метод GIMIC (Gauge-Including Magnetically Induced Currents), а також теорія незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) у наближенні калібрувально-незалежних атомних орбіталей (GIAO). Системи із замкненими і відкритими електронними оболонками розраховувалися в рамках обмеженого і необмеженого за спіном формалізму Кона-Шема. Розрахунки реалізувалися в програмних пакетах Gaussian 09, JMOl та AIMAll.

Наукова новизна одержаних результатів. За результатами виконання роботи встановлено, що нейтральні молекули гетероанельованих циклооктатетраєнів можна розглядати як неароматичні сполуки, в яких діатропна і паратропна складові кільцевого струму взаємно компенсуються. При цьому внутрішній октатетраєновий цикл характеризується наявністю паратропних «антиароматичних» магнітно-індукованих кільцевих струмів, а

зовнішня анельована частина, яка складається з п'яти- і шестичленних циклів має ароматичний характер, обумовлений діатропним кільцевим струмом.

Проаналізовано електронні спектри поглинання для серії молекул квазіциркуленів та показано, що енергії збуджених станів досліджуваних сполук суттєво залежать від положення і типу гетероатомів в анелюючій частині молекули. Крім того, в роботі вперше проведено кількісну оцінку прояву вібронних ефектів на основі розрахунків електронно-коливальної структури в електронних спектрах поглинання гетероанельованих циклооктатетраєнів, які сприяють значному зростанню інтенсивності електронних переходів в спектрах поглинання досліджуваних молекул, що дає змогу спостерігати інтенсивнішу флуоресценцію та відкриває можливості їх застосування в конструкції світловипромінюючих пристроїв.

В роботі вперше передбачено можливість «еволюції» тетраокса[8]циркуленів у нові графеноподібні 1D та 2D матеріали шляхом хімічної модифікації. Встановлено, що сітчасті полімери на основі тетраокса[8]циркулену інтенсивно поглинають у видимій області спектру, що пояснюється виникненням аценових хромофорів при спряженні фрагментів ТОЦ та не є характерним для індивідуальних молекул тетраокса[8]циркуленів. Оцінка напівпровідникових властивостей показала, що 1D та 2D матеріали володіють високою мобільністю носіїв заряду (електронів і дірок), тобто є перспективними амбіполярними органічними напівпровідниками. В роботі також доведено їх стійкість за звичайних умов та запропоновано потенціальні шляхи синтезу.

В роботі доведено ефективність комплексоутворення тетрамерів тетраокса[8]циркулену з іонами металів за рахунок наявності в їх структурі краун-ефірних порожнин. При цьому спостерігається чітка кореляція між розміром іона та макроциклічної порожнини.

Практичне значення одержаних результатів. У роботі одержані нові дані про взаємозв'язок структури, ароматичних та спектральних властивостей частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів, що може бути інформативним фундаментом для уточнення та подальшого розвитку теорії будови гетероциклічних сполук. Крім того, на основі одержаних даних про електронно-коливальну структуру в спектрах поглинання гетероанельованих циклооктатетраєнів пояснено зростання інтенсивності електронних переходів в спектрах, що відкриває можливості їх застосування в конструкції світловипромінюючих пристроїв.

У роботі вперше передбачено можливість функціоналізації тетраокса[8]циркуленів в нові одно- та двовимірні сітчасті полімери та отримані дані про залежність їх спектральних та напівпровідникових властивостей від розміру полімеру, що може бути корисним для цілей нанофотоніки та наноелектроніки.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до курсів «Методика і організація наукових досліджень», «Молекулярне моделювання наноматеріалів», «Спектральні методи дослідження органічних речовин» та «Наноматеріали для органічної електроніки» навчально-наукового інституту

природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг розрахунків методами квантової хімії, обробка та аналіз результатів виконані особисто автором. Постановка задач дослідження, обговорення одержаних результатів проведено спільно з науковим керівником д. х. н., проф. Б. П. Мінаєвим, к. х. н. доц. В. О. Мінаєвою та к. х. н. Г. В. Баришніковим. Дослідження фізико-хімічних властивостей гетероциркуленів та аналіз експериментальних даних виконано спільно зі співробітниками лабораторії синтетичної хімії та інституту молекулярних функціональних матеріалів Китайського університету Гонконгу (проф. Г. Вонг, проф. Х.-Д. Хіонг, проф. М.-Д. Лі, проф. Д. Л. Філіпс, м. Гонконг), співробітником Томського політехнічного університету (к. ф.-м. н. Р. Валієв, м. Томськ), співробітниками відділу теоретичної хімії та біології Вищої Королівської Технічної Школи (проф. Х. Огрен, м. Стокгольм).

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційного дослідження представлені на: міжнародній конференції «14th International Balkan Workshop on Applied Physics» (Констанца, Румунія, 2014), VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» (Харків, 2014), міжнародній конференції «Advanced Materials World Congress 2015» (Стокгольм, Швеція, 2015), міжнародному конгресі «KOST-2015» (Москва, Росія, 2015), міжнародній конференції «Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties – 2014» (Львів, 2014), XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015), III Міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених (Ніжин, 2016), 8th Molecular Quantum Mechanics (Упсала, Швеція, 2016), XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 наукових праць: 10 статей, з яких 9 статей у міжнародних виданнях з імпакт-фактором та 10 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (205 найменувань), викладена на 166 сторінках машинописного тексту, містить 56 рисунків та 21 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача, наведено дані щодо апробації результатів роботи.

У **першому розділі** подано огляд літератури за темою дисертаційної роботи. В ньому систематизовані дані щодо структури та спектрів останніх синтезованих на сьогодні представників гетероанельованих циклооктатетраєнів.

Особливу увагу приділено коливальним спектрам гетероциркуленів з урахуванням ефектів симетрії, що є надзвичайно важливим для аналізу вібронних ефектів в їх електронних спектрах поглинання.

У **другому розділі** дано огляд критеріїв ароматичності та їх застосування до полігетероциклічних сполук. Окрему увагу приділено розгляду ароматичних властивостей порфіринів, плоского тетрамеру вільної основи порфіну, що містить у структурі плоский тетрааза[8]циркулен, а також тетраокса[8]циркуленів та азаокса[8]циркуленів.

У **третьому розділі** наведено результати квантово-хімічних розрахунків фотофізичних властивостей серії частково гетероанельованих циркуленів (рис. 1). Для всіх досліджуваних сполук проведено порівняння ароматичних властивостей в нейтральній і двічі іонізованій формах, а також наведено віднесення смуг поглинання в їх електронних УФ-видимих спектрах. Для опису магнітних властивостей квазіциркуленів використано метод незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS). Розраховані індекси NICS(0) та NICS(1) для внутрішнього циклооктатетраєну (ЦОТ) нейтральних молекул квазіциркуленів мають позитивні значення та варіюються в діапазоні 5.21–22.74 м.ч. та 2.65–17.47 м.ч., відповідно, що вказує на слабкоароматичний октатетраєновий цикл. Квазіциркулен **9** відрізняється від інших молекул наявністю специфічної системи двох суміжних антиароматичних чотирьох- і восьмичленного циклів.

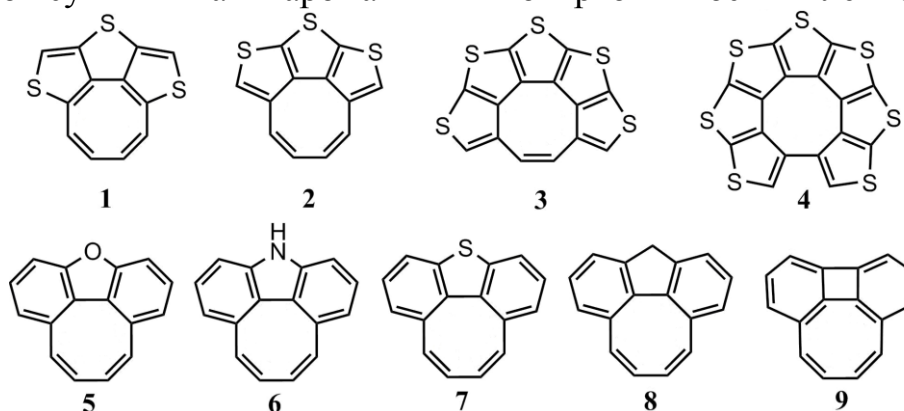


Рис. 1. Структура нейтральних молекул квазіциркуленів **1–9**.

При подвійному відновленні квазіциркуленів **1, 5–9** анельований ЦОТ набуває ароматичного характеру, про що свідчать негативні значення індексів NICS (0) і NICS (1), а отже вся система стає ароматичною. У діаніонах гіпотетичних квазіциркуленів **2–4** внутрішній восьмичленний цикл має майже неароматичний характер, про що свідчать малі позитивні значення NICS (0) і NICS (1). При подвійному окисненні молекул квазіциркуленів **7–9** відбувається позаплощинна деформація ЦОТ, який набуває неароматичного характеру у дікатіонах молекул **5–9**. При цьому анелюючі фрагменти зберігають наявність діатропних кільцевих струмів. Дікатіони молекул **1, 2** мають плоску будову, а восьмичленний цикл ЦОТ зберігає антиароматичний характер, як і в нейтральних молекулах. Розрахунки електронних спектрів для серії квазіциркуленів проводилися методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) з використанням сольватаційної моделі поляризуючого континууму (PCM, розчинник – CH_2Cl_2). Зокрема, для молекули **1** в області 750–450 нм передбачено

лише один перехід симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 721 нм (рис. 2), що обумовлений 100 % вкладом одноелектронного збудження з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) на нижню вакантну молекулярну орбіталь (НВМО) (рис. 3). Всі інші смуги в області 750–450 нм в експериментальному спектрі віднесені нами до вібронної прогресії першого переходу при 721 нм. При цьому 0-0 смуга при 721 нм має меншу інтенсивність в порівнянні з 0-1 смугою при 627 нм, що вказує на значну зміну молекулярної геометрії при $S_0 \rightarrow S_1$ переході і низьке значення фактора Франка-Кондона для 0-0 перекривання електронно-коливальних функцій.

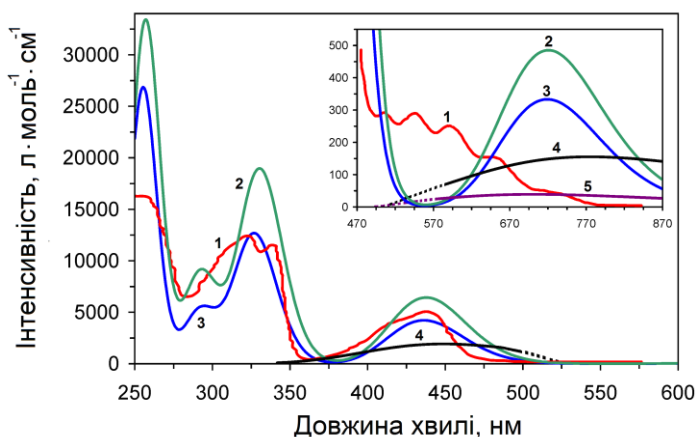


Рис. 2. УФ-видимий спектр поглинання для сполуки **1**: 1 – експеримент (спектр виміряно у дихлорметані), 2 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 , проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p), 3 – розрахунок у вакуумному наближенні, проведений тим же методом, 4 – розрахунок в наближенні ФК, 5 – розрахунок в наближенні ГТ.

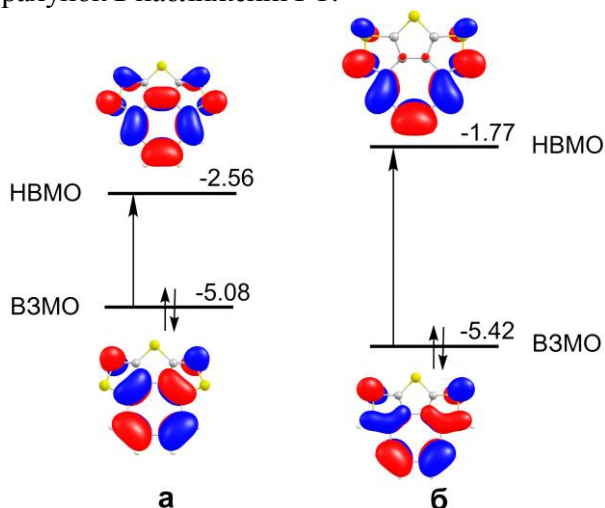


Рис. 3. Молекулярна діаграма, яка пояснює орбітальну природу першого електронного переходу в молекулах **1** (а) і **2** (б).

Для обох ізомерів конфігурація ВЗМО \rightarrow НВМО має переважаючий внесок у перехід $S_0 \rightarrow S_1$. Однак для ізомерного квазіциркулену **2** енергетична щілина між граничними орбіталями істотно розширена, в порівнянні з молекулою **1**, за рахунок зміни положення атомів Сульфуру в анелюючому фрагменті (рис. 3) і

В області 450–400 нм спостерігається більш інтенсивна смуга з максимумом при 440 нм, яку ми співвідносимо з електронним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ у збуджений стан S_2 при 438 нм (рис. 2). Поглинання в області 350–300 нм в експериментальному спектрі молекули **1** (дублетна смуга з максимумами 324 і 339 нм, рис. 2) ми співвідносимо з максимумом смуги, розрахованим при 331 нм, який зумовлений дозволеним переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ в збуджений S_3 стан.

На рис. 4 наведено УФ-видимі спектри поглинання для інших сульфурвмісних гетероанелюваних циклооктатетраєнів **2–4** з різним числом тіофенових циклів. З рис. 2 і 4 помітно, що яскраво вираженою відмінністю в спектрах ізомерних квазіциркуленів **1** і **2** є відсутність будь-якого поглинання у видимій області для молекули **2**, в спектрі якої перша смуга (перехід $S_0 \rightarrow S_1$) розрахована при 398 нм (рис. 4). Даний факт добре пояснюється на основі діаграми молекулярних орбіталей (рис. 3).

перерозподілу хвильових функцій граничних молекулярних орбіталей, що й обумовлює більш високу енергію S_1 стану сполуки **2**. Аналогічним чином проведено аналіз спектрів поглинання інших квазіциркуленів **5** – **9**. При цьому

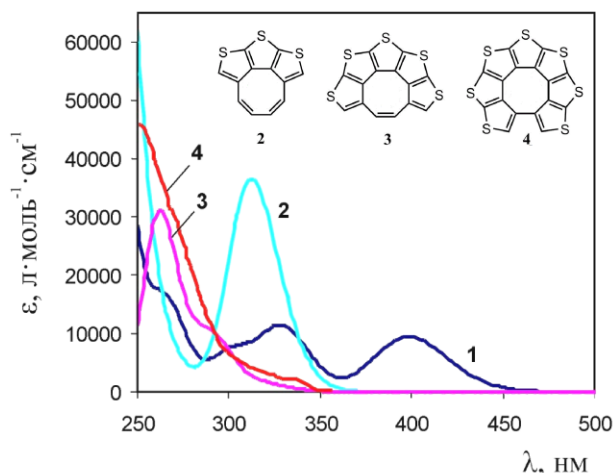


Рис. 4. УФ-видимі спектри поглинання: 1 – розрахунок для сполуки **2**, 2 – розрахунок для молекули **3**, 3 – розрахунок для сполуки **4**; 4 – експериментальний спектр для сполуки **4** (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

енергії збуджених станів досліджуваних сполук залежать від положення і типу гетероатомів в аелюючій частині молекули.

У **четвертому** розділі представлені результати розрахунків ароматичних та спектральних властивостей плоских та неплоских повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів. На основі розрахунків магнітних кільцевих струмів встановлено, що всі досліджувані молекули гетеро[8]циркуленів **10–20** (рис. 5) є неароматичними або слабо антиароматичними сполуками, оскільки паратропна і діатропна компоненти сумарного кільцевого струму взаємно компенсуються $I_{\text{заг}} = -0.2 \text{ — } -4 \text{ нА/Т}$. Розрахунки

індексів NICS якісно підтверджують неароматичний характер гетеро[8]циркуленів. Зокрема, для всіх досліджуваних нейтральних гетеро[8]циркуленів внутрішній восьмичленний цикл є антиароматичним і характеризується негативними значеннями NICS(0) і NICS(1), які наближено дорівнюють (але з протилежним знаком) відповідним значенням NICS для п'яти- і шестичленних ароматичних циклів.

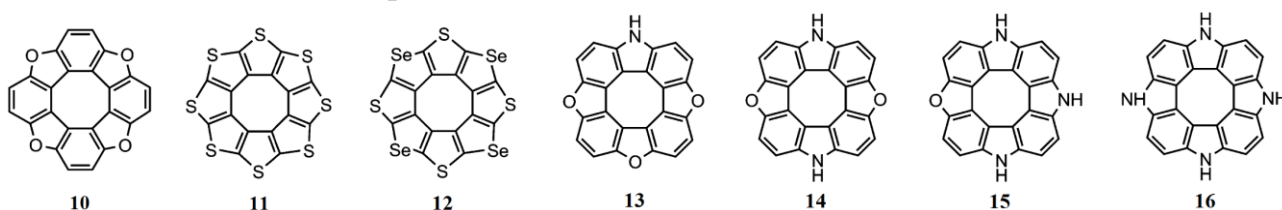


Рис. 5. Структура молекул плоских гетеро[8]циркуленів.

Гетероциркулени **17–20** (рис. 6) є неплоскими і належать до точкової групи симетрії D_{2d} . Для молекули **17** відхилення від площини складає лише близько 2° , що передбачає наявність π -стекінг взаємодій у кристалічному **ТТЦ**, виявлених методом РСА (рис. 7 а). Подібна кристалічна упаковка характерна і для монокристалів **ТСЦ**, при цьому спостерігається значне зміщення молекул в димері в порівнянні з упаковкою молекул в димері **ТТЦ** (рис. 7 б). Інші змодельовані гетеро[8]циркулени **19**, **20** з гетероатомами Р і As мають чітко виражену сідлоподібну структуру, кут вигину для внутрішнього циклооктатетраєну складає 24° та 17° , відповідно.

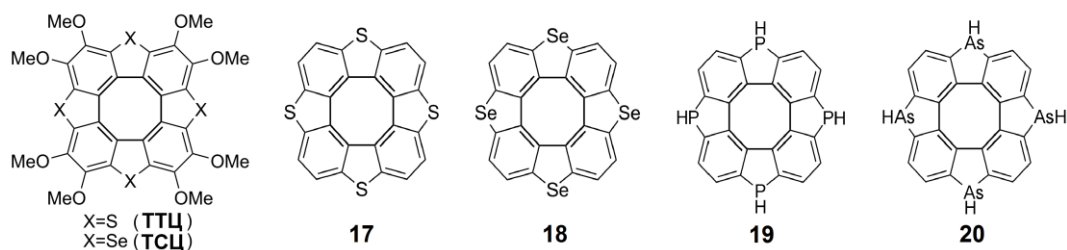


Рис. 6. Структурні формули синтезованих сполук тетратіа- (ТТЦ) і тетраселена[8]циркулену (ТСЦ), а також модельних сполук неплоских гетеро[8]циркуленів **17–20** (для спрощення молекули **17** і **18** зображені без замісників).

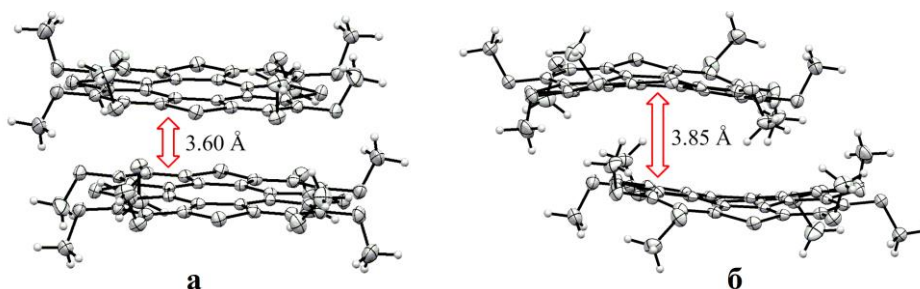


Рис. 7. Структура димерів молекул ТТЦ (а) і ТСЦ (б) за даними РСА.

Експериментальні УФ-видимі спектри поглинання молекул ТТЦ і ТСЦ складаються з двох смуг: перша смуга поглинання спостерігається в довгохвильовій області (320–450 нм), а друга смуга розміщена в короткохвильовій області УФ спектру (рис. 8, табл. 1). На основі квантово-хімічних розрахунків методом TDDFT/B3LYP/311++G(d,p) встановлено, що для обох досліджуваних молекул ТТЦ і ТСЦ перший електронний перехід $S_0 \rightarrow S_1$ є симетрично дозволеним, але має дуже низьку інтенсивність в електродипольному наближенні, що відповідає слабкій інтенсивності флуоресценції. Очевидно, що $S_0 \rightarrow S_1$ перехід утворює вібронний 0-1-сателіт близько 403 нм в спектрі поглинання ТТЦ, який спостерігається у вигляді плеча справа на смузі поглинання при 391 нм (рис. 8). Для ТСЦ перший $S_0 \rightarrow S_1$ перехід є вібронно неактивним і проявляється в електронному спектрі поглинання у вигляді одиночної смуги.

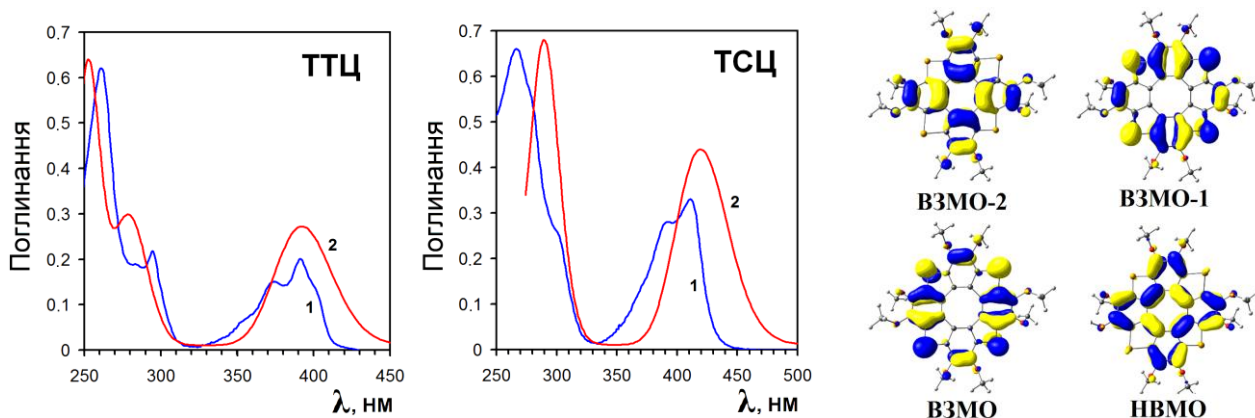


Рис. 8. УФ-видимі спектри поглинання для молекул ТТЦ і ТСЦ: 1 – експериментальний спектр, виміряний у розчині CH_2Cl_2 ; 2 – розрахунок методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з урахуванням впливу розчинника (розчинник – CH_2Cl_2) та вигляд молекулярних орбіталей. (Для обох сполук форми МО однакові).

Довжини хвиль (λ), віднесення, природа і сили осциляторів (f) окремих електронних переходів в спектрах поглинання ТТЦ і ТСЦ, розраховані методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) в рамках сольватаційної моделі PCM

Стан	Перехід	$\lambda_{\text{розрах.}}^a$, нм	$\lambda_{\text{експ.}}$, нм	f	Віднесення
ТТЦ					
S_1	$X^1A \rightarrow 1^1B_1$	414	422 (0-0) 403 (0-1)	0.0011	ВЗМО-2 \rightarrow НВМО (99%)
S_2	$X^1A \rightarrow 1^1B_2$	392	391 (0-0) 373 (0-1) 355 (0-2)	0.377	ВЗМО \rightarrow НВМО (96%)
S_3	$X^1A \rightarrow 1^1B_3$	392		0.377	ВЗМО-1 \rightarrow НВМО (96%)
ТСЦ					
S_1	$X^1A \rightarrow 1^1B_1$	442		0.0009	ВЗМО-2 \rightarrow НВМО (99%)
S_2	$X^1A \rightarrow 1^1B_3$	420	411 (0-0) 391 (0-1)	0.346	ВЗМО \rightarrow НВМО (97%)
S_3	$X^1A \rightarrow 1^1B_2$	419		0.335	ВЗМО-1 \rightarrow НВМО (97%)

Другий і третій електронні переходи у квазивироджені 1^1B_3 і 1^1B_2 збуджені стани (табл. 1) обумовлюють інтенсивні смуги в експериментальних спектрах при 391 і 411 нм для ТТЦ і ТСЦ, відповідно. У спектрах також видно 0-1 смугу з відповідними максимумами при 373 і 391 нм для сполук ТТЦ і ТСЦ (рис. 8, табл. 1).

У п'ятому розділі наведені результати квантово-хімічних досліджень вібронних ефектів в електронних спектрах поглинання для серії гетероанельованих циклооктатетраєнів в рамках наближень Франка-Кондона і Герцберга-Теллера. Зокрема, встановлено, що перший електронний перехід в спектрі поглинання тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену **21** є забороненим за симетрією (точкова група симетрії C_{4h}) і проявляється у вигляді слабого поглинання в експериментальному спектрі при 420 нм (23810 cm^{-1}) (рис. 9). Дана смуга віднесена нами до 0-0 смуги, розрахованої при 21304 cm^{-1} в рамках наближення ГТ (не представлена на рис 10; напівширина лінії складає 15 cm^{-1}). Наступна більш інтенсивна 0-1 смуга чітко помітна в експериментальному спектрі близько 400 нм ($\sim 25316 \text{ cm}^{-1}$) (рис. 9).

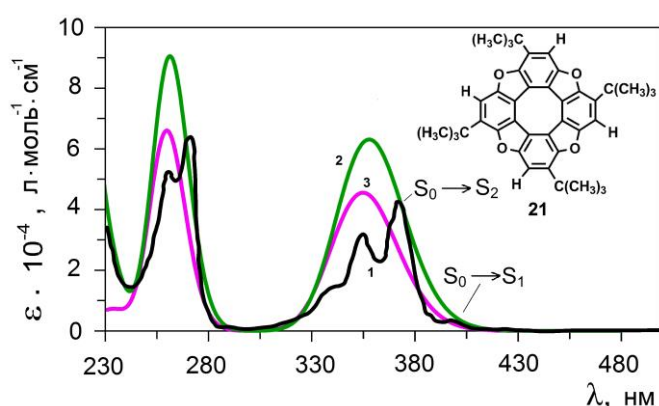


Рис. 9. УФ-видимий спектр поглинання для сполуки **21**: 1– експеримент (спектр виміряно у CH_2Cl_2); 2 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 , проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p); 3 – розрахунок у вакуумному наближенні.

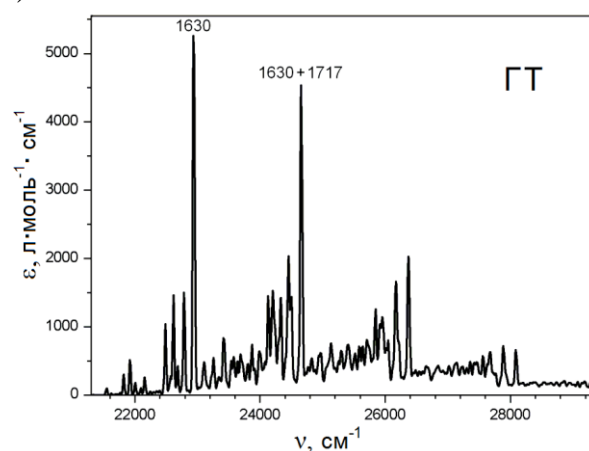


Рис. 10. Електронно-коливальна структура першої смуги поглинання в спектрі тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену, розрахована в наближенні ГТ.

При цьому віброна прогресія $S_0 \rightarrow S_1$ переходу обумовлена основним внеском двічі виродженої e_u моди ν_{201} 1630 cm^{-1} (0.004) в комбінації з модою ν_{206} 1717 cm^{-1} , квадрат матричного елементу між початковим і кінцевим електронно-коливальними станами ($\langle \nu' | \mu_{nm} | \nu'' \rangle$) складає 0.003 а.о. (рис. 10). При цьому мода ν_{201} відповідає валентним деформаціям Кекуле у протилежно розміщених бензенових циклах з невеликим внеском плоских СН-коливань. Наступна мода ν_{206} відповідає плоским асиметричним деформаціям внутрішнього циклооктатетраєнового циклу. Цей тип коливань характерний для усіх молекул плоских гетеро[8]циркуленів

Розрахована віброна прогресія для першого $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу в рамках наближень ФК і ГТ для молекули **1** зображена на рис. 11 (ГТ даний без ФК промотуючих мод). Оскільки, перехід $S_0 \rightarrow S_1$ не є строго заборонений (сила осцилятора для $S_0 \rightarrow S_1$ рівна 0.005), тому електронно-коливальна прогресія для цього переходу містить промотуючі моди в наближеннях ФК і ГТ, одночасно.

З рис. 11 можна побачити, що смуга поглинання має дуже складну електронно-коливальну структуру в рамках наближень ФК і ГТ, оскільки вона обумовлена вкладом одиничних, подвійних та комбінаційних мод з подібними значеннями інтегралів перекривання електронно-коливальних функцій $\langle \nu' | \mu_{nm} | \nu'' \rangle$.

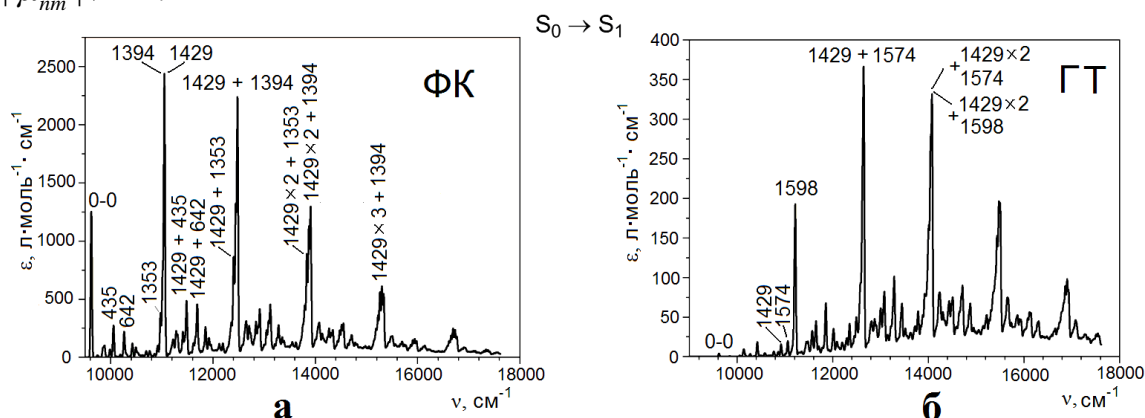


Рис. 11. Віброна структура в спектрі поглинання молекули **1** для $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу, розрахована в наближеннях Франка-Кондона і Герцберга-Теллера.

Найбільш віброна активними модами для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу в наближенні ФК є наступні: ν_{43} 1394 cm^{-1} (0.003), ν_{44} 1429 cm^{-1} (0.01) і $(1429 + 1394)\text{ cm}^{-1}$ (0.004), $(1429 \times 2 + 1394)\text{ cm}^{-1}$ (0.003), $(1429 \times 3 + 1394)\text{ cm}^{-1}$ (0.002) (рис. 11 а). Ці моди відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків СН в молекулі квазіциркулену.

Заміна фуранових циклів у молекулі **21** на пірольні у гетероциркуленах **22** і **23** обумовлюють значні зміни їх фотофізичних властивостей. Зокрема, для азаокса[8]циркуленів **22** і **23** спостерігається інтенсивне поглинання у видимій області в діапазоні 380–450 нм (рис. 12). Крім того, вони мають втричі вищий квантовий вихід флуоресценції ($\Phi = 0.3$) порівняно з тетраокса[8]циркуленом ($\Phi = 0.09$). Для пояснення цих особливостей проведено аналіз електронно-коливальної структури $S_0 \rightarrow S_1$ переходу в електронних спектрах поглинання

азаокса[8]циркуленів **22**, **23** в наближеннях ФК і ГТ (рис. 12, 13). При цьому вклад ГТ є незначним в порівнянні з внеском ФК, тому на рис. 12 не наведений.

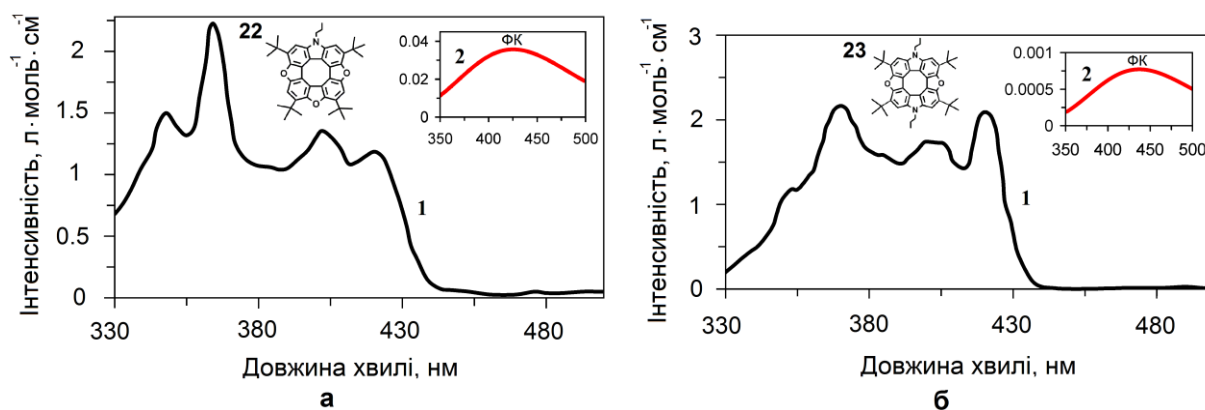


Рис. 12. УФ-видимий спектр поглинання сполук **22** (а) і **23** (б): 1 – експериментальний спектр поглинання, виміряний у CH_2Cl_2 , 2 – розрахунок в наближенні ФК.

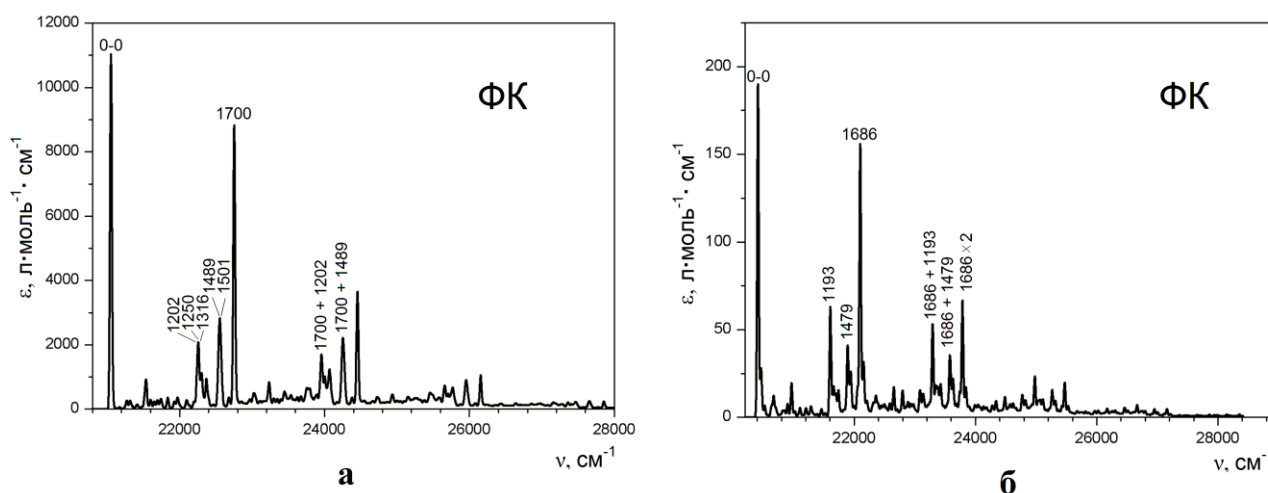


Рис. 13. Віброна структура $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, розрахована в рамках наближення Франка-Кондона для азаокса[8]циркуленів **22** (а) і **23** (б).

Промотуючими модами для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу сполуки **22** у наближенні ФК є наступні: ν_{145} 1202 cm^{-1} (0.003), ν_{156} 1250 cm^{-1} (0.002), ν_{162} 1316 cm^{-1} (0.002), ν_{191} 1489 cm^{-1} (0.003), ν_{196} 1501 cm^{-1} (0.002), ν_{229} 1700 cm^{-1} (0.02), 1700+1202 cm^{-1} (0.002), 1700+1489 cm^{-1} (0.002) (рис. 13 а). Коливальні моди такого ж типу є віброна-активними у спектрі поглинання молекули **23** (ν_{156} 1193 cm^{-1} (0.0001), ν_{208} 1479 cm^{-1} (0.0001), ν_{252} 1686 cm^{-1} (0.0003), 1686×2 cm^{-1} (0.0001), 1686+1193 cm^{-1} (0.0001), 1686+1479 cm^{-1} (0.0001) (рис. 13 б), проте відповідні значення інтенсивностей для електронно-коливальних переходів є значно нижчими в порівнянні з тими ж для сполуки **22**. Це можна пояснити на основі низьких значень квадрату дипольного моменту переходу μ_{nm} , який обумовлює малі матричні елементи між початковим та кінцевим електронно-коливальними станами $\langle \nu' | \mu_{nm} | \nu'' \rangle$.

Для розуміння природи електронно-коливальних спектрів поглинання молекул проведено аналіз структурних параметрів в основному S_0 та збудженому S_1 станах. При цьому основні зміни спостерігаються для довжин зв'язків внутрішнього октатетраєнового циклу: збільшення довжин подвійних

зв'язків і зменшення довжин одинарних зв'язків. Всі інші C–C і C–X (X – гетероатом) довжини зв'язків при $S_0 \rightarrow S_1$ переході змінюються в діапазоні 0.001 – 0.033 Å.

У шостому розділі наведені результати досліджень можливості функціоналізації тетраокса[8]циркулену (ТОЦ) за рахунок зв'язків СН в нові одно- (1D) або двовимірні (2D) графеноподібні матеріали (ГМ) (рис. 14). За даними квантово-хімічних розрахунків методом DFT/B3LYP/6-21G(d) встановлено, що досліджувані полімери ГМ 1 і ГМ 2 розміром 2×2 у S_0 і T_1 станах мають плоску структуру, яка відповідає точковій групі симетрії D_{4h} .

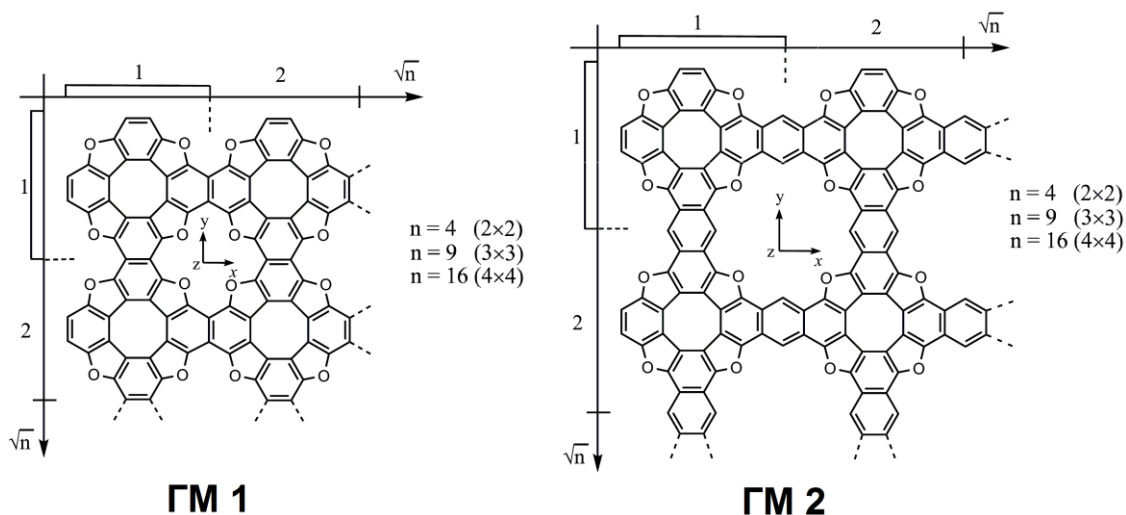


Рис. 14. Структура сітчастих полімерів на основі ТОЦ (n – загальне число структурних ТОЦ-одиниць, \sqrt{n} вказує на розмір відповідної сполуки).

Відомо, що молекула ТОЦ характеризується відсутністю помітного поглинання у видимій області спектру: перший максимум поглинання з дуже

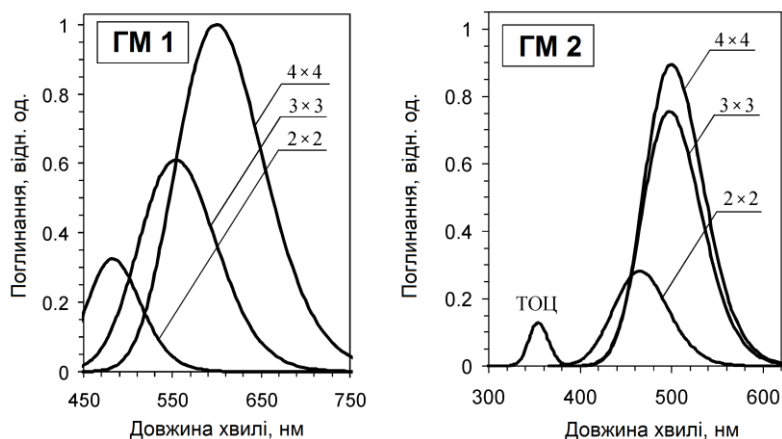


Рис. 15. Розраховані методом DFT/B3LYP/3-21G електронні спектри поглинання для різного розміру 2D ГМ 1 і ГМ 2 в порівнянні з молекулою найпростішого тетраокса[8]циркулену (ТОЦ).

вихідного ТОЦ, в спектрах досліджуваних ГМ 1, ГМ 2 у видимій області спектра спостерігається дуже інтенсивне поглинання, яке пояснюється виникненням аценових хромофорів при спряженні фрагментів

малою інтенсивністю спостерігається при 415 нм і може бути віднесений до забороненого по симетрії електронного переходу $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$, який набуває слабкої інтенсивності за рахунок прояву вібронних ефектів; другий інтенсивний максимум поглинання спостерігається уже у ближній УФ області при 376 нм і віднесений до двічі виродженого електронного переходу симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$. На відміну від

тетраокса[8]циркуленів (рис. 14). Іншою, цікавою особливістю спектрів поглинання **ГМ 2** (рис. 15) є те, що інтенсивність поглинання є розмірно-залежною величиною і пропорційно зростає при збільшенні розміру полімеру.

Для дослідження напівпровідникових властивостей **ГМ 1** і **ГМ 2** було використано концепцію «HOMO-LUMO gap» (HLG) інженерії, яка передбачає дизайн матеріалів із заданою шириною забороненої зони між ВЗМО (HOMO) і НВМО (LUMO) молекулярними орбіталями. Встановлено, що значення HLG зменшуються на ~ 1.2 eV у випадку 1D полімеру **ГМ 1** (при переході від мономеру $n = 1$ до нескінченної лінійної структури, коли $n \rightarrow \infty$), тоді як у випадку 2D полімеру зменшення HLG більш різке і становить ~ 2.0 eV (рис. 16). Це дозволяє передбачити, що досліджувані моделі двовимірних **ГМ 1** мають досить низькі значення HLG (~ 1.66 eV при граничній умові $n \rightarrow \infty$) в порівнянні з більшістю відомих 2D-спряжених полімерів, тобто належать до органічних напівпровідників.

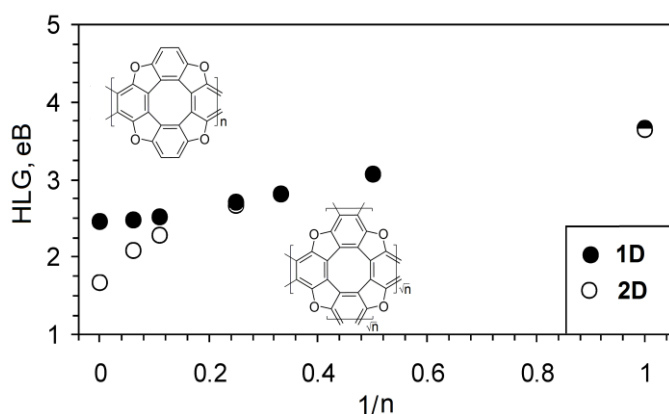


Рис. 16. Розмірна залежність параметра HLG від числа ланок (n) 1D і 2D полімерів для **ГМ 1**.

На основі визначення енергій реорганізації дірок (λ_+) і електронів (λ_-) в умовах поступового зростання ГМ показано, що для початкової системи **ГМ 1** (2×2) діркова провідність частково переважає над електронною ($\lambda_+ > \lambda_-$), проте з подальшим ростом ГМ провідність набуває амбіполярного характеру (табл. 2). Для лінійних 1D полімерів спостерігається схожа картина, з тією відмінністю, що на початкових стадіях росту полімерного ланцюга електронна провідність частково переважає над дірковою ($\lambda_+ < \lambda_-$) (табл. 2).

Таблиця 2

Енергії реорганізації дірок (λ_+) і електронів (λ_-) для 1D і 2D моделей ГМ 1

ГМ 1		λ_+ , eV	λ_- , eV
2D	(2×2)	0.045	0.066
	(3×3)	0.042	0.041
	(4×4)	0.032	0.035
1D	(1×2)	0.155	0.115
	(1×3)	0.107	0.081
	(1×4)	0.066	0.068
	(1×9)	0.033	0.032
	(2×16)	0.019	0.020
	ТОЦ	0.203	0.196

Нами також проведено квантово-хімічне моделювання комплексів з макроциклічними лігандами на основі ТОЦ з іонами лужних, лужноземельних та перехідних металів методом DFT/B3LYP в базисних наборах 6-31G(d) для легких атомів та Lanl2Dz для важких атомів Барію, Стронцію та перехідних металів. При цьому внутрішня координаційна сфера має плоско квадратну

структуру для комплексів **1–5**, **8–10**, **11** ($S=0$) і **12** ($S=1$) (рис. 17) і форму прямокутної призми для сендвічевих комплексів **6**, **7**, **13** (рис. 18). Селективність комплексоутворення лужних, лужноземельних та перехідних металів з листами на основі тетраокса[8]цикулену можна інтерпретувати з точки зору чіткої кореляції між розміром іона і макроциклічної порожнини.

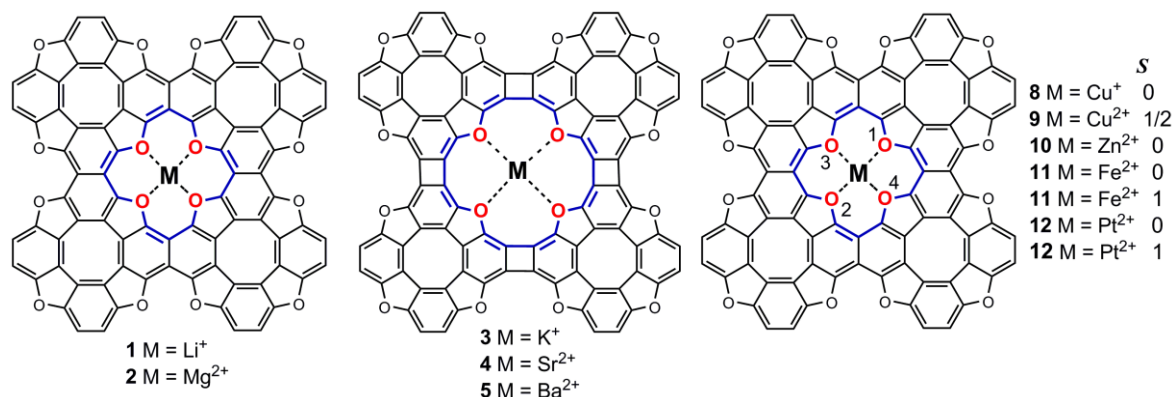


Рис. 17. Структура комплексів лужних, лужноземельних і перехідних металів з макроциклічними лігандами на основі тетраокса[8]цикулену.

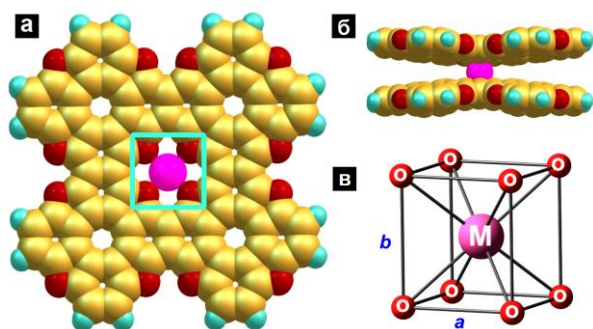


Рис. 18. Оптимізована структура сендвічевих комплексів $[M(ТОС)_2]^{n+}$ ($M=K^+$, **6**; Ca^{2+} , **7**; Cd^{2+} , **13**): а – вид зверху, б – вид збоку, в – координаційна сфера іонів металів K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} ($a \neq b$).

Виявлено, що ТОЦ-лист, для якого діаметр 16-краун-4 порожнини дорівнює 4.1 Å (відстань між двома протилежними атомами Оксигену), найбільш відповідає для включення в порожнину іонів металів Li^+ і Mg^{2+} з іонними радіусами 0.59 і 0.57 Å, відповідно, а також іонів перехідних металів Cu^{1+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Pt^{2+} , які мають майже однакові іонні радіуси ~0.60 Å. Збільшення порожнини шляхом введення проміжних чотирьохчленних

циклів в ТОЦ-тетрамер (рис. 17) робить можливим включення в розширену 20-краун-4 порожнину (відстань між двома протилежними атомами Оксигену дорівнює 6.0 Å) іонів K^+ , Ba^{2+} та Sr^{2+} з іонними радіусами 1.37, 1.35 і 1.26 Å, відповідно (рис. 17).

Ефективність комплексоутворення тетрамерів на основі ТОЦ з іонами лужних, лужноземельних та перехідних металів доведено на основі встановлення електронних параметрів $M-O$ зв'язків в рамках квантової теорії «Атоми в молекулах» (QTAIM). Встановлено, що $M-O$ зв'язки за участю іонів лужних та лужноземельних металів мають переважно іонний характер і відповідно до умов $\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$ ($|v(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$) можуть бути інтерпретовані як взаємодії замкнених оболонок. Зв'язки $M-O$, утворені іонами перехідних металів, характеризуються умовами $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$, що дозволяє їх віднести до проміжного типу взаємодій. Сендвічеві комплекси додатково стабілізуються за рахунок π -стекинг взаємодій.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний аналіз структури, електронних та спектральних властивостей частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів та змодельованих на їх основі одно- і двовимірних полімерних сполук забезпечує теоретичне обґрунтування створення нових світловипромінюючих пристроїв, а також цілеспрямованого синтезу нових матеріалів для органічної електроніки. Зокрема, за результатами квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що:

1. Молекули гетероанельованих циклооктатетраєнів характеризуються наявністю концентричної системи паратропних (антиароматичних) та діатропних (ароматичних) магнітних кільцевих струмів. Застосування комплексного підходу в рамках критерію магнітно індукованих кільцевих струмів та критерію незалежних від ядер хімічних зсувів дозволило інтерпретувати гетероанельовані циклооктатетраєни як неароматичні сполуки. В результаті окиснення/відновлення баланс магнітно-індукованих струмів сильно порушується, що приводить до утворення ароматичних діаніонів та антиароматичних дікатіонів відповідних гетеро[8]циркуленів.

2. Енергії збуджених станів молекул частково гетероанельованих циклооктатетраєнів залежать від типу і положення гетероатомів Сульфору, Оксигену, Нітрогену у зовнішній гетероанельованій частині циркуленів. Спектри неплоских тетрагіа- і тетраселена[8]циркуленів характеризується розщепленням електронних станів B^2 і B^3 в рамках точкової групи симетрії D_2 .

3. Інтенсивність першого електронного переходу $S_0 \rightarrow S_1$ в спектрах поглинання досліджуваних гетероциркуленів значно зростає за рахунок електронно-коливальних взаємодій, оцінених в наближенні Франка-Кондона і Герцберга-Теллера. Таким чином, досліджувані сполуки є флуоресцентно активними, що відкриває можливості їх застосування для створення ефективних світловипромінюючих пристроїв. Основний вклад у електронно-коливальну прогресію дають валентні деформації бензенових фрагментів в комбінації з позаплощинними СН коливаннями, а також неплоскі коливання восьмичленного октатетраєнового циклу.

4. Помітною особливістю гетероанельованих циклооктатетраєнів є висока симетрія та термохімічна стійкість їх молекул, що відкриває перспективи для подальшої функціоналізації в нові 1D та 2D нанорозмірні матеріали на їх основі. Змодельовані сітчасті полімери на основі тетраокса[8]циркулену є стабільними, зберігають плоску структуру і високу симетрію та набувають специфічних розмірно-залежних оптичних та напівпровідникових властивостей, не характерних для вихідного мономеру тетраокса[8]циркулену, а саме: досліджувані полімери інтенсивно поглинають у видимій області спектру, характеризуються низькими значеннями енергій реорганізацій носіїв зарядів та ширини забороненої зони. Унікальний набір фізико-хімічних властивостей змодельованих полімерів на основі ТОЦ визначає можливості їх потенціального застосування для цілей молекулярної електроніки та нанофотоніки.

5. Сітчаста структура тетрамерів на основі тетраокса[8]циркулену дозволяє селективно утворювати комплекси з іонами лужних, лужноземельних

та перехідних металів за рахунок наявності краун-ефірних порожнин. На основі QTAİM аналізу М–О зв'язків встановлено, що зв'язки, утворені іонами лужних та лужноземельних металів, мають іонний характер і відносяться до взаємодій замкнених оболонок, а зв'язки за участю іонів перехідних металів належать до проміжного типу взаємодій (координаційні зв'язки).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, V. A. Minaeva // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 14. – P. 6555–6559. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічне моделювання та розрахунки структури і електронних спектрів поглинання серії одно- та двовимірних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, обґрунтування флуоресцентних властивостей нових сітчастих матеріалів та можливі галузі їх застосування, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
2. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8]circulene monomer / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, V. A. Minaeva // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, N 49. – P. 25843–25851. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічне моделювання та розрахунки структури, електронних спектрів поглинання, індексів NICS та енергій реорганізацій носіїв зарядів для одно- та двовимірних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
3. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, **N. N. Karaush**, B. F. Minaev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 29. – P. 15367–15374. (*Особистий внесок здобувача*: розрахунки рівноважної геометрії та індексів NICS для серії плоских гетеро[8]циркуленів та їх іонізованих форм, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
4. Барышников Г. В. Электронное строение гетероаннелированных циклооктатетраенов и их спектры поглощения в видимой и УФ областях / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, Б. Ф. Минаев // Хим. Гетероцикл. Соед. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 381–396. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки структури, електронних спектрів поглинання, індексів NICS серії синтезованих та гіпотетичних частково гетероанельованих циклооктатетраєнів, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
5. **Karaush N. N.** Alkali and alkaline-earth metal complexes with tetraoxa[8]circulene sheet: a computational study by DFT and QTAİM methods / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 31. – P. 24299–24305. (*Особистий внесок здобувача*: QTAİM аналіз М–О зв'язків та доведення ефективності комплексоутворення іонів лужних та лужноземельних металів з тетрамерами на основі тетраокса[8]циркулену, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
6. Structure and spectroscopic characterization of tetrathia-and tetraselena[8]circulenes as a new class of polyaromatic heterocycles / V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, X.-D. Xiong, D. P. Lee, H. N. C. Wong // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2015. – Vol. 151, N 5. – P. 247–261. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки структури, електронних спектрів поглинання та індексів NICS неплоских тетратіа[8]циркулену і тетраселена[8]циркулену та їх інтерпретація, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
7. Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, **N. N. Karaush**, R. R. Valiev, B. F. Minaev // J. Mol. Mod. – 2015. – Vol. 21, N 6. – P. 1–9. (*Особистий внесок здобувача*: розрахунки рівноважної геометрії та індексів NICS для серії нейтральних молекул гетеро[8]циркуленів, порівняльний аналіз їх ароматичних властивостей на основі розрахунків методами NICS і GIMIC, участь у обговоренні результатів та написанні статті).
8. A DFT and QTAİM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligands / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev // New J. Chem. –

2015. – Vol. 39, N 10. – P. 7815–7821. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічне моделювання комплексів перехідних металів з макроциклічними лігандами на основі тетраокса[8]циркулену, а також розрахунки їх рівноважних структур та електронних параметрів координаційних М–О зв'язків в рамках формалізму теорії Бейдера, участь у обговоренні результатів та написанні статті).

9. DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck-Condon and Herzberg-Teller approaches including Duschinsky effect / **N. N. Karaush**, R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, H. Ågren // Chem. Phys. – 2015. – Vol. 459, N 28. – P. 65–71. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання серії гетероанельованих циклооктатетраєнів, аналіз електронно-коливальної структури в їх спектрах поглинання, участь у написанні статті).

10. Квантовохімічний дизайн нових полимерних матеріалів на основі тетраоксо[8]циркулена / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев // Хим. Физ. Технол. Поверхности – 2015. – Т. 6, № 3. – С. 305–317. (*Особистий внесок здобувача*: квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання для серії одно- та двовимірних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, участь в обговоренні результатів та написанні статті).

11. **Karaush N. N.** New 1D and 2D Nanoscaled Materials Based on the Tetraoxa[8]circulene Monomer / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2014, September 27–31, 2014: materials of report. – Alushta, 2014 – Vol. 3, N 1. – P. 01CBNM01.

12. Барышников Г. В. Квантово-химическое моделирование новых 1D и 2D материалов на основе тетраокса[8]циркулена / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, Б. Ф. Минаев // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 39.

13. Quantumchemical study of the hetero[8]circulenes aromaticity / B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, T. M. Sidnenko // XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24–27 травня 2015 р.: тези доповідей. – Львів, 2015. – С. У19.

14. Design of nanoscaled 1D and 2D materials based on tetraoxa[8]circulene / B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2-4, 2014: theses of report. – Constanța, Romania, 2014. – P. 172.

15. **Карауш Н. Н.** Квантово-химическое исследование новых 1D и 2D материалов на основе бифенилена/ **Н. Н. Карауш**, Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» 22–24 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 182.

16. **Karaush N. N.** DFT and QTAIM study of the transition metal complexes with tetraoxa[8]circulene based ligand / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» 20–22 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 29.

17. **Карауш Н. М.** Дослідження ароматичності молекул [8]циркуленів та їх двічі іонізованих форм / Н. М. Карауш, Г. В. Барышников, Б. П. Минаев // III Міжнародна заочна науково-практична конференція молодих учених, 12 квітня 2016 р.: тези доповідей. – Ніжин, 2016. – С. 48.

18. **Karaush N. N.** DFT simulation of the tetraoxa[8]circulenes vibronic spectra / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // Международный Конгресс «KOST-2015» 18–23 октября 2015.: тезисы доклада. – Москва, 2015. – P. 307.

19. Computational design of the tunnel-like carbon allotrope and its lithium complex / **N. Karaush**, S. Bondarchuk, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev, H. Ågren // 8th Molecular Quantum Mechanics, June 26 – July 1, 2016: theses of report. – Uppsala, Sweden, 2016. – P. 35.

20. Дослідження електронних та спектральних властивостей 1D і 2D полімерів на основі біфенілену та борнітриду / **Н. Карауш**, С. Бондарчук, Г. Барышников, Б. Минаев // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11-13 травня 2016 р.: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 42.

АНОТАЦІЯ

Карауш Н. М. Дослідження ароматичності і спектральних властивостей гетероанельованих циклооктатетраєнів з врахуванням вібронних ефектів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2017.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню ароматичності та електронно-спектральних властивостей частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів та сітчастих полімерів на основі тетраокса[8]циркуленів в контексті їх застосування для потреб нанофотоніки та фотовольтаїки. У роботі показано, що усі досліджувані молекули гетероанельованих циклооктатетраєнів мають антиароматичний внутрішній восьмичленний цикл за рахунок наявності паратропних кільцевих струмів, в той час як ароматичний характер анельованої частини, навпаки, обумовлений діатропним кільцевим струмом. Як наслідок, досліджувані молекули можна розглядати як неароматичні сполуки, в яких діатропний і паратропний кільцевий струми взаємно компенсують один одного. Особливу увагу у роботі приділено аналізу електронних спектрів поглинання гетероанельованих циклооктатетраєнів з кількісною оцінкою вібронних ефектів в рамках теорії функціоналу густини в наближеннях Франка-Кондона і Герцберга-Теллера. Виявлено всі вібронно-активні коливальні моди та оцінено їх інтенсивність.

В дисертаційній роботі вперше запропоновано ідею функціоналізації гетероциркуленів шляхом утворення одновимірних і двовимірних матеріалів на основі тетраокса[8]циркулену. Встановлено, що нові полімери є стійкими, зберігають плоску структуру і високу симетрію та набувають специфічних розмірно-залежних оптичних та напівпровідникових властивостей, не характерних для вихідного мономеру тетраокса[8]циркулену. Зокрема, нові полімери характеризуються інтенсивним поглинанням світла у видимій області спектру, а також яскраво вираженими напівпровідниковими властивостями, що слідує з розрахунків енергій реорганізації носіїв зарядів та ширини забороненої зони.

Ключові слова: гетероанельовані циклооктатетраєни, вібронні ефекти, ароматичність, енергії реорганізації, електронно-діркова провідність, кристалічна структура.

АННОТАЦИЯ

Карауш Н. Н. Исследование ароматичности и спектральных свойств гетероаннелированных циклооктатетраенов с учетом вибронных эффектов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2017.

Диссертационная работа посвящена исследованию ароматичности и электронно-спектральных свойств частично и полностью гетероаннелированных

циклооктатетраенов и сетчатых полимеров на основе тетраокса[8]циркуленов в контексте их применения в нанофотонике и фотовольтаике. Число гетероциркуленов постоянно растет, пополняясь все новыми представителями. В частности, группой профессора Г. Вонга (г. Гонконг, Китай) были синтезированы неплоские тетратиа[8]циркулен и тетраселена[8]циркулен, структура и электронно-спектральные свойства которых впервые изучены в диссертационной работе на основании квантово-химических расчетов в сравнении с экспериментальными данными. В работе показано, что все исследуемые молекулы гетероаннелированных циклооктатетраенов демонстрируют специфическую природу ароматичности, содержат внутренний антиароматический восьмичленный цикл, который стабилизируется внешней ароматической системой бензольных и гетеросодержащих циклов. В целом, исследуемые молекулы можно рассматривать как неароматические соединения в рамках магнитного критерия ароматичности, в которых диатропная и паратропная составляющие магнитно-индуцированного кольцевого тока взаимно компенсируются. При двойной ионизации баланс кольцевых токов сильно нарушается, что приводит к образованию антиароматических дикатионов и ароматических дианионов соответствующих циркуленов. При этом тип и количество гетероатомов в структуре молекул оказывает решающее влияние на их ароматические свойства. Особое внимание в работе уделено анализу электронных спектров поглощения гетероаннелированных циклооктатетраенов с проведением количественной оценки вибронных эффектов в рамках теории функционала плотности в приближениях Франка-Кондона и Герцберга-Теллера. Показано, что интенсивность первого электронного перехода в спектрах поглощения исследуемых гетероаннелированных циклооктатетраенов значительно возрастает за счет электронно-колебательных взаимодействий. Выявлены все вибронно-активные колебательные моды и оценена их интенсивность.

В диссертационной работе впервые предложена идея функционализации гетероциркуленов путем образования одно- и двумерных материалов на основе тетраокса[8]циркулена. Установлено, что новые полимеры являются устойчивыми, сохраняют плоскую структуру и высокую симметрию, при этом приобретают специфические размерно-зависимые оптические и полупроводниковые свойства, не характерные для исходного мономера тетраокса[8]циркулена. В частности, новые полимеры характеризуются интенсивным поглощением света в видимой области спектра, что объясняется наличием в системе специфического π -сопряжения. Применяя концепцию «HOMO-LUMO gap» инженерии для одно- и двумерных соединений на основе тетраокса[8]циркулена выявлено, что значение ширины запрещенной зоны более резко уменьшается в случае постепенного роста двумерного полимера по сравнению с его линейным одномерным аналогом. Это является принципиальным отличием между исследуемыми одно- и двумерными полимерами. Кроме того, низкие значения ширины запрещенной зоны и энергий реорганизации носителей заряда (электронов и дырок) указывают на амбиполярную полупроводниковую природу исследуемых соединений. Еще

одной особенностью структуры этих полимеров есть наличие краун-эфирной полости, за счет которой они могут образовывать комплексы с ионами щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. При этом наблюдается строгая корреляция между радиусом иона и размером макроциклической краун-эфирной полости. Эффективность комплексообразования доказана на основе анализа функции распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера. В частности показано, что координационные связи, образованные ионами щелочных и щелочноземельных металлов, принадлежат к взаимодействиям закрытых оболочек, в то время как связи, образованные ионами переходных металлов, относятся к промежуточному типу взаимодействий. В работе также предложены потенциальные пути синтеза новых функциональных соединений на основе тетраокса[8]циркулена.

Ключевые слова: гетероаннелированные циклооктатетраены, вибронные эффекты, ароматичность, энергии реорганизации, электронно-дырочная проводимость, кристаллическая структура.

SUMMARY

Karaush N. N. A study of the aromaticity and spectral properties of heteroannelated cyclooctatetraenes taking into account vibronic effects. – Manuscript.

Thesis for the Candidate of Science degree in chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to the research of aromaticity, electronic and spectral properties of the partially and fully heteroannelated cyclooctatetraenes and cross-linked polymers based on tetraoxa[8]circulenes in context of their nanophotonics and photovoltaics applications. It is shown in the thesis, that all studied heteroannelated cyclooctatetraene molecules have antiaromatic inner eight-membered cycle due to the high paratropic contribution, while the aromatic character of annelated part is caused by diatropic ring current. As a result, the studied molecules can be considered as non-aromatic compounds in which diatropic and paratropic ring currents mutually compensate each other. The particular attention is paid to the analysis of the electronic absorption spectra of heteroannelated cyclooctatetraenes with a quantitative assessment of the vibronic effects within density functional theory in the Frank-Condon and Herzberg-Teller approximations. It is found all vibronically active vibrational modes and assessed their intensity.

For the first time it is proposed the idea of heterocirculene functionalization by creation one- and two-dimensional materials based on tetraoxa[8]circulene. It is established that the novel polymers are stable, retain a planar structure and high symmetry and acquire specific size-dependent optical and semiconducting properties which are not typical for the initial tetraoxa[8]circulene monomer. In particular, novel polymers are characterized by the strong visible light absorption and pronounced semiconducting properties that follows from the calculations of reorganization energy values for charge carriers and the band gap.

Keywords: heteroannelated cyclooctatetraene, vibronic effects, aromaticity, reorganization energy, electron-hole conductivity, crystal structure.